

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-219796

(P2000-219796A)

(43) 公開日 平成12年8月8日(2000.8.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 L 61/06		C 0 8 L 61/06	4 J 0 0 2
C 0 8 K 7/14		C 0 8 K 7/14	
	9/04	9/04	
// (C 0 8 L 61/06			
33: 20)			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平11-25372	(71) 出願人	000236609 フドー株式会社 東京都大田区西六郷4丁目11番26号
(22) 出願日	平成11年2月2日(1999.2.2)	(72) 発明者	柏 武人 東京都大田区西六郷4丁目11番26号 フド 一株式会社内
		(72) 発明者	山崎 一正 東京都大田区西六郷4丁目11番26号 フド 一株式会社内
		(72) 発明者	山口 清二 東京都大田区西六郷4丁目11番26号 フド 一株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐衝撃性フェノール樹脂成形材料組成物

(57) 【要約】

【目的】耐熱性を有し高い衝撃強度、曲げタワミ性に優れた成形品、硬化物を与え、バランスのとれた特性を示すフェノール樹脂成形材料で、流動性にも優れており射出成形用材料として使用するのに好適なフェノール樹脂成形材料組成物に関する。

【解決手段】補強材としてガラス繊維および樹脂処理ガラス繊維粉砕物を使用するもので、ノボラック型フェノール樹脂、ガラス繊維、樹脂処理ガラス繊維粉砕物、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体および無機充填剤を主成分として含有するフェノール樹脂成形材料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】(1) ノボラック型フェノール樹脂 20～50 重量%、(2) ガラス繊維 30～60 重量%、(3) 樹脂処理ガラス繊維粉砕物 5～20 重量%、(4) アクリロニトリル・ブタジエン共重合体 3～10 重量%、および(5) 無機充填材 5～15 重量%を主成分として含有することを特徴とするフェノール樹脂成形材料組成物。

【請求項 2】樹脂処理ガラス繊維粉砕物は、ガラス繊維、ガラス織布あるいはガラスマットを熱硬化性樹脂で 10 処理し、乾燥後粉砕したものである請求項 1 記載のフェノール樹脂成形材料組成物。

【請求項 3】樹脂処理ガラス繊維粉砕物は、ガラス繊維成分含有量が 70～90%である請求項 1 記載のフェノール樹脂成形材料組成物。

【請求項 4】アクリロニトリル・ブタジエン共重合体が、部分架橋された共重合体で、溶解度指数(SP値)が 9～11 である請求項 1 記載のフェノール樹脂成形材料組成物。

【請求項 5】無機充填材が、焼成クレー、未焼成クレー、ヘッドマナイト、ウオラストナイト、マイカ、シリカ粉末、炭酸カルシウムから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載のフェノール樹脂成形材料組成物。 20

【請求項 6】硬化剤、離型剤、硬化助剤および着色剤、シラン系あるいはチタン系カップリング剤を含有してなる請求項 1～5 記載のフェノール樹脂成形材料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、射出成形において高い衝撃強度、曲げタワミ性を有し耐熱性に優れ、バランスのとれた特性を示す成形品を与えるフェノール樹脂成形材料組成物に関する。さらに本発明のフェノール樹脂成形材料組成物は流動性が良好であり射出成形用成形材料として有用である。 30

【0002】

【従来技術】フェノール樹脂成形材料は、機械的強度、耐熱性、寸法安定性等にすぐれていることから、従来より自動車部品、電気、電子等の分野に広く利用されている。

【0003】しかしながらフェノール樹脂をはじめ熱硬化性樹脂は耐熱性に優れている反面、脆く割れ易い欠点がある。この欠点を改良する方法として従来から数多くの種々の方法がとられてきている。たとえば、衝撃強度を付与する方法としてガラス繊維を配合したり、あるいは種々のゴム成分を配合する方法、さらにはゴム変性したフェノール樹脂を使用する方法などがある。またガラスロービングにフェノール樹脂ワニスを含浸させ乾燥したブリブレグを適当な長さに切断して使用する方法等がある。

【0004】しかし、前者において、ガラス繊維を配合 50

する方法では相応の強度を得るためには相当の量を配合することが必要であるが、多量のガラス繊維を配合することは成形性の点で問題がある。またゴム成分を配合した場合は耐熱性が低下したり、フェノール樹脂成形材料の特徴の一つである耐クリープ性が低下する傾向がある。一方後者の場合は成形方法が圧縮成形に限られるという欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性を有し、高い衝撃強度、曲げタワミ性にすぐれた成形品、硬化物を与えるバランスのとれた特性を示し、特にコンミテータ用成形材料として有用であり、さらに流動性にも優れており射出成形用材料として使用するのに好適なフェノール樹脂成形材料を得ることを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決すべく多角的に種々検討を行った結果、補強材としてガラス繊維および樹脂処理ガラス繊維粉砕物を使用することにより、フェノール樹脂の特徴である耐熱性、耐クリープ性を損なうことなく、高い衝撃強度および曲げタワミ性を有し、その上流動性がよく射出成形可能なフェノール樹脂成形材料組成物を見出した。

【0007】すなわち、本発明はノボラック型フェノール樹脂、ガラス繊維、樹脂処理ガラス繊維粉砕物、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体および無機充填材を主成分とし含有するフェノール樹脂成形材料組成物であって、(1) ノボラック型フェノール樹脂 20～50 重量%、(2) ガラス繊維 30～60 重量%、(3) 樹脂処理ガラス繊維粉砕物 5～20 重量%、(4) アクリロニトリル・ブタジエン共重合体 3～10 重量%、および(5) 無機充填材 5～15 重量%を主成分として含有してなるフェノール樹脂成形材料組成物に関するものである。

【0008】また、本発明は(1) ノボラック型フェノール樹脂 20～50 重量%、(2) ガラス繊維 30～60 重量%、(3) 樹脂処理ガラス繊維粉砕物 5～20 重量%、(4) アクリロニトリル・ブタジエン共重合体 3～10 重量%、および(5) 無機充填材 5～15 重量%を主成分とし、硬化剤、離型剤、硬化助剤および着色剤、さらにはシランカップリング剤を含有してなるフェノール樹脂成形材料組成物に関するものである。

【0009】

【発明の実施態様】本発明のフェノール樹脂成形材料組成物について具体的に説明する。本発明においては、樹脂成分としてはノボラック型フェノール樹脂が使用され、一般的には 20～50 重量%の範囲で使用される。成形性、物性バランス等の観点から使用される樹脂量は 20～45 重量%が通常使用される。

【0010】ノボラック型フェノール樹脂は低分子量体

から高分子量体までの広い分子量範囲で使用可能であるが、より好ましくは数平均分子量1000以下、600～800の低分子量樹脂を使用することが、成形材料調製時（コンパウンディング化時）、特に配合組成物の混練時の生産安定性および射出成形時の成形安定性の点等から好ましい。また数平均分子量1000以下のノボラック型フェノール樹脂は、ランダム型、ハイオルソ型ノボラック樹脂のいずれもが用いられるが、ハイオルソ型ノボラック樹脂が反応性に富み良好な成形性を有することから好ましい。また所望によりレゾール型フェノール樹脂をノボラック型フェノール樹脂の一部に置き換えて使用することもできる。この場合レゾール型フェノール樹脂の使用量は5～30重量%が好ましい。

【0011】ガラス繊維は繊維長1～6mm、繊維径6～13μmのものが使用され、30～60重量%の範囲で配合される。配合量が30重量%より少ない場合は衝撃強度の向上が望めず、60重量%を超える量では材料化（コンパウンディング化）が困難となり好ましくない。

【0012】本発明において使用される樹脂処理ガラス繊維粉砕物は、ガラス繊維、ガラス繊維布あるいはガラスマットを、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂などの熱硬化性樹脂で、たとえば含浸等により処理し乾燥後粉砕したものである。これらの中でもフェノール樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂で処理された粉砕物が好ましい。この樹脂処理ガラス繊維粉砕物は成形材料組成物中5～20重量%が使用され、使用量が20重量%を超える量の使用は配合時の分散性に、コンパウンディング化に長時間を要するなどの難点があり、また硬化物の機械的特性を損なうことにもなり好ましくない。5重量%より少ない時は所期の効果が達成されない。

【0013】本発明において、この樹脂処理ガラス繊維粉砕物はガラス繊維成分が70～90%であるものが好ましく、また粉砕物の大きさは、長さ3mm～15mmのものが好ましい。該粉砕物の長さが余りに大きい場合は配合時の分散性に難がありコンパウンディング化に長時間を要し、また硬化物の機械的特性を損なうことにもなり好ましくない。

【0014】このような樹脂処理ガラス繊維粉砕物は、たとえばガラス繊維強化成形品の端材などの廃材を粉砕したものなども使用することができる。

【0015】本発明において上記の樹脂処理ガラス繊維粉砕物を使用することにより、補強効果を高めるためにガラス繊維のみを使用するのに比べフェノール樹脂とガラス繊維との相溶性が良好でありフェノール樹脂とガラス繊維の密着性が高められ成形品、硬化物の機械的強度等の特性、例えば、本発明の成形材料組成物をコンミテータ用材料として使用した場合、加熱時の回転強度の低下が少ないという優れた効果が得られる。

【0016】本発明において配合されるアクリロニトリル・ブタジエン共重合体（以下NBRと記す）は、いわゆる部分架橋されたものが好適に使用される。この部分架橋NBRはモノマーとしてブタジエンの二重結合にアクリロニトリルを架橋させたものを適当な割合使用してブタジエンとアクリロニトリルを共重合させたものであり、たとえばPNC-38（JSR株式会社）、PXL-38、20（バイエルポリマー社）などの商品名で市販されているものが使用される。この部分架橋NBRは3～10重量%が使用され10重量%を超える量の使用は成形品、硬化物の機械的強度、耐熱性などが低下し好ましくない。

【0017】本発明で使用される無機充填材としては、焼成クレー、未焼成クレー、ヘッドマナイト、ウオラストナイト、マイカ、シリカ粉末、炭酸カルシウム等が例示される。無機充填材は、5～15重量%の範囲で使用される。無機充填材の使用は成形加工性を良好にし、硬化物の機械的特性がバランスのとれた成形品が得られる。15重量%を超える量の使用は成形品硬化物の機械的特性が低下し好ましくなく、5重量%より少ない量では所望する性能を達成することができない。

【0018】さらに、本発明において、フェノール樹脂と、ガラス繊維をはじめ、その他の無機充填材との密着性を向上させるためにシラン系あるいはチタン系のカップリング剤を少量、通常成形材料組成物中0.5～2.0重量%配合することが好適である。このようなカップリング剤としては、たとえば、アミノプロピルトリエトキシシランのようなアミノアルキルアルコキシシラン、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネートのようなアミノアルキルチタネートなどが例示される。

【0019】また硬化剤、硬化助剤として通常使用されるヘキサメチレンテトラミン、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム等が使用される。その他に本発明成形材料組成物には離型剤、着色剤などのフェノール樹脂成形材料に配合されるものが所望に応じて使用することができる。

【0020】本発明の成形材料組成物は、樹脂成分、ガラス繊維、樹脂処理ガラス繊維粉砕物、NBRおよび無機充填材、さらに硬化剤、離型剤、その他の添加剤を配合し加熱ロール、加熱ニーダー、押出機等により溶融混練し、混練物をシート状としたのち粉砕して材料化する方法、あるいは高速翼回転式混合機、たとえば、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサーなどによりガラス繊維、樹脂処理ガラス繊維粉砕物、無機充填剤等を樹脂成分と混合・混練して材料化する方法など従来から利用されている方法により得ることができるが、加熱ロール、加熱ニーダー、押出機等により材料化する方法が、機械的特性と耐熱性、寸法安定性などにバランスのとれた特性を示す硬化物が得られ好ましい。なお、ヘンシェルミ

キサーやスーパーミキサー等により混合・混練して材料化する際にはノボラック型フェノール樹脂はメタノール等のアルコール類、ケトン類などの溶剤に溶解した液状樹脂として配合することができる。この際の樹脂濃度は50～70%程度は一般的である。

【0021】

【実施例】次に本発明について実施例および比較例を挙げ説明する。

実施例

表1に示した配合処方による配合混合物を加熱ロールで混練して所定の成形材料組成物を得た。この成形材料組*

* 成物について各物性を測定した。なお物性測定は射出成形機により金型温度170℃、シリンダー温度90℃、硬化時間60秒の条件で試験片を成形した。シャルピー衝撃強度、曲げ強度、曲げ弾性率、曲げタワミ性はJIS 6911に準じて測定した。また、充填用樹脂として本発明の成形材料組成物を使用したコンミテータの機械特性〔回転破壊強度 (rpm) (破壊が生じるまでの回転数)〕を示す。

【0022】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
(処方) / (wt%)				
ノボラック樹脂	30	20	30	30
ガラス繊維	30	40	50	50
樹脂処理ガラス繊維粉砕物	15	20	5	---
部分架橋NBR	5	5	---	5
無機充填剤	15	10	10	10
硬化剤その他添加剤	5	5	5	5
(物性)				
シャルピー衝撃強度 (kJ/m)	6.5	7.0	4.5	5.0
曲げ強度 (MPa)	175	180	140	135
曲げ弾性率 (MPa)	16800	17100	16200	15600
曲げタワミ (mm)	2.3	2.3	1.8	2.0
荷重タワミ 温度 (℃)	210	210	210	210
回転破壊強度 (rpm)	49000	51000	39000	41000

回転破壊強度 : 300℃雰囲気中において破壊するまでの回転数。

【0023】

【発明の効果】本発明のフェノール樹脂成形材料組成物は、流動性が良好であり射出成形用成形材料として有用であり、射出成形により成形された成形物は高い衝撃強*

※度(シャルピー強度)、曲げタワミ性を有し、耐熱性に優れ、バランスのとれた特性を示す成形品、硬化物を与えることができ、自動車、電気機器などのコンミテータ用材料等として有用なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 長田 守世
東京都大田区西六郷4丁目11番26号 フド
一株式会社内

Fターム(参考) 4J002 AC072 CC041 DE238 DJ008
DJ018 DJ038 DL006 DL007
EU189 EX079 EZ009 FA046
FA047 FB267 FD016 FD017
FD018 FD090 FD149 FD150